Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitrat

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

PAUL SUTTER
aus Hölstein (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0055

Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitrat

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

PAUL SUTTER
aus Hölstein (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *P. Ruggli.*

Basel, den 14. Juni 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard*
Dekan.

Herrn *Paul Sutter* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 14. Juni 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitrat

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.


R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXI Fasciculus Quartus und Quintus (1938).

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Elektrolysen von Mischungen von Isobutyraten mit Nitraten.

---

1. Einleitung.

Nachdem im Verlauf der Untersuchung von Mischelektrolysen fettsaurer Salze mit Nitraten[1]) erkannt worden war, dass für die Synthese der Alkyl-nitrate und Glykol-dinitrate die Bildung von Alkenen eine wesentliche Vorbedingung ist[2]), unterwarfen wir nun die Salze solcher Säuren der Mischelektrolyse, von denen man weiss[3]), dass ihre einfache Elektrolyse als Hauptprodukt Alkene liefert. Unter diesen steht die Isobuttersäure neben der Propionsäure an der Spitze. Das Propen, das aus ihr hervorgeht, ist identisch mit dem Propen aus Buttersäure, und es war darum von besonderem Interesse, zu prüfen, ob auch die entstehenden Stoffe mit denen, die aus der Butyrat-Nitrat-Elektrolyse[4]) erhalten worden waren, identisch seien.

2. Isobutyrat-Nitrat-Elektrolyse; Versuchsanordnung.

Der Anolyt, von dem für jeden Versuch 600 cm³ (entsprechend 211,2 g Isobuttersäure) angewandt wurden, war 4-n. an Natrium-isobutyrat und 2-n. an Natriumnitrat; man setzte ausserdem auf das angegebene Volumen 60 g Natriumcarbonat zu. Die Platinanode, ein rechtwinkliges Blech, besass 31,5 cm² Gesamtoberfläche, die Stromstärke war 6 Amp., die anodische Stromdichte also 0,19 Amp./cm². Die Strommenge betrug 7560 Amp.-Min. auf 211,2 g Isobuttersäure, somit etwas weniger als 2 Faraday für 1 Mol Isobuttersäure (ber. 7718 Amp.-Min.). Der Anolyt wurde gerührt mit 800 Umdrehungen in der Minute; er wurde ausserdem durch eine wasserdurchströmte gläserne Kühlschlange gekühlt. Als Kathode und Aussenkühler diente eine der Tonzelle fast anliegende Bleirohrschlange. Die Temperatur des Anolyten war konstant 18⁰. Der Katholyt bestand aus 2-n. Natriumcarbonatlösung.

In einer ersten Versuchsserie verwandten wir wie früher zwei Tonzellen ineinander, mit Zwischenschaltung einer Mischung von 2-n. Natriumnitrat und 2-n. Natriumcarbonat. Wir haben diese Vorsichtsmassregel später unterlassen, ohne Verminderung der Ausbeute.

Aus 1 Kilo Isobuttersäure erhielten wir in der ersten Versuchsserie 320 g, in der zweiten (bei etwas anderer Aufarbeitung) 370 g[5]) Neutralöl. Das Öl trennte sich teilweise

---

[1]) Helv. **18**, 18, 549, 1005 (1935); **19**, 597, 880 (1936); **20**, 156, 1578 (1937).

[2]) Vgl. auch *Valter Öhman*, Z. El. Ch. **42**, 862 (1936).

[3]) Vgl. die Tabelle bei *A. Moser*, Elektrol. Prozesse der org. Chemie, Halle 1910, S. 30, oder bei *C. J. Brockman*, Electroorganic Chemistry, New York 1926, p. 43.

[4]) Helv. **19**, 597 (1936).

[5]) Diese Gewichte lassen höhere Ausbeuten vermuten, als wir tatsächlich erhielten; in den aus Wasser abgeschiedenen Ölen ist reichlich Aceton und Isopropylalkohol enthalten und darum noch viel Wasser gelöst!

unmittelbar aus dem mit Natronlauge neutralisierten Anolyten ab; ein anderer Teil schied sich bei der Destillation der wässrigen Schicht im Destillat ab; ein dritter Teil kam aus der wässrigen Schicht des Destillats beim Sättigen mit Kaliumcarbonat heraus.

3. Nitrokörper.

Wenn man das Rohöl mit Natronlauge schüttelt, so färbt sich diese rot, und nach dem Ansäuern erhält man daraus wenige Tropfen eines Nitrokörpers, der mit salpetriger Säure blaugrün wird und somit sekundär, also vermutlich 2-Nitro-propan ist. Die Ausbeute war aber zu gering, um eine Identifizierung zu ermöglichen. Die Reduktion gab ein Amin[1]).

4. Fraktionierte Destillation des Öles aus der Isobutyrat-Nitrat-Elektrolyse.

Die Aufarbeitung des Öles durch Destillation empfiehlt sich besonders für die Gewinnung der niedrig siedenden Anteile.

a) Die durch Sättigung der bei der Destillation mit Wasserdampf übergegangenen wässrigen Lösung mit Kaliumcarbonat erhaltene leichte Flüssigkeitsschicht wurde mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und an einer Kolonne destilliert. Zwei Fraktionen liessen sich unterscheiden:

I) $Sdp._{740\,mm}$ 50—70°; II) $Sdp._{740\,mm}$ 70—85°.

Fraktion I enthielt Aceton, das in Form seiner Bisulfit-Verbindung abgeschieden wurde.

0,6597 g Subst. gaben 0,9852 g $BaSO_4$

$C_3H_6O \cdot NaHSO_3$ Ber. S 19,78 Gef. S 20,51%

Aus der Bisulfitverbindung wurde das Aceton-semicarbazon gewonnen, Smp. 191° (korr.)[2]), nach dem Umkrystallisieren und Sublimieren im Vakuum.

4,405; 4,335 mg Subst. gaben 6,825; 6,695 mg CO_2 und 2,992; 2,995 mg H_2O

3,505; 3,440 mg Subst. gaben 1,1589; 1,1393 cm³ N_2 (13°, 701 mm; 13°, 701 mm)

$C_4H_9ON_5$	Ber.	C 41,71	H 7,88	N 36,51%
	Gef.	„ 42,25; 42,12	„ 7,60; 7,73	„ 36,48; 36,40%

Fraktion II enthielt als Hauptbestandteil Isopropyl-alkohol, $Sdp._{760\,mm}$ 80,7°—81,4°[3]).

Aus ihm wurde durch Erwärmen mit p-Nitrobenzoyl-chlorid das Isopropyl-p-nitro-benzoat dargestellt, schwach gelbe Nadeln aus Äther, Smp. 110°; *E. Bucher* und *J. Meisenheimer*[4]) geben 111° an.

4,285; 4,395 mg Subst. gaben 9,080; 9,330 mg CO_2 und 1,880; 1,995 mg H_2O

4,465; 4,810 mg Subst. gaben 0,2750; 0,2920 cm³ N_2 (14°, 714 mm; 14°, 713 mm)

$C_{10}H_{11}O_4N$	Ber.	C 57,40	H 5,30	N 6,70%
	Gef.	„ 57,79; 57,90	„ 4,91; 5,08	„ 6,88; 6,77%

---

[1]) Wir stellten zum Vergleich Isopropyl-amin nach *A. W. v. Hofmann*, B. **15**, 982, 768 (1882), aus Isobutyr-amid mit Brom und Kaliumhydroxyd dar, das ein Pikrat vom Smp. 145° lieferte. Doch gelang es nicht, das Pikrat aus dem Reduktionsprodukt des elektrolytischen Nitrokörpers zur Krystallisation zu bringen.

[2]) *J. Thiele, O. Stange*, B. **27**, 32 (1894), Smp. 186—187° (Zers.); *G. Ciamician, P. Silber*, B. **48**, 186 (1915) Smp. 190—191°.

[3]) *W. R. G. Atkins, T. A. Wallace*, Soc. **103**, 1471 (1913).

[4]) B. **38**, 627 (1905).

Der Schmelzpunkt des Carbanilsäure-esters lag bei 88°; *Gumpert*[1]) fand 90°; *Ch. Weizmann* und *St. F. Garrard*[2]) 75—76°.

Die Bildung von Isopropyl-alkohol aus Isobutyrat entspricht einer normalen *Hofer-Moest*'schen Elektrolyse; das Aceton seinerseits ist durch anodische Oxydation von Isopropyl-alkohol entstanden[3]).

b) Das unmittelbar abgeschiedene und das durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene Öl gaben nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat beim Destillieren an einer Kolonne unter allmählich vermindertem Druck folgende Fraktionen:

1) Sdp.$_{740\,mm}$ 40—60°, 3 g; 2) Sdp.$_{120\,mm}$ 56—64°, 36 g; 3) Sdp.$_{120\,mm}$ 64°; Sdp.$_{740\,mm}$ 115°, 30 g; 4) Sdp.$_{15\,mm}$ 50—86°, 10 g; 5) Sdp.$_{11\,mm}$ 84—95°, 45 g; 6) Sdp.$_{15\,mm}$ 115—120°, 55 g; 7) Rückstand.

Fraktion 1) schied aus saurer Kaliumjodidlösung sofort Jod ab und enthielt demnach ein Nitrit. Isopropyl-nitrit siedet nach *Silva*[4]) bei 45° (762 mm), nach *J. Bewad*[5]) bei 39—39,5° (752 mm).

Bei einer erneuten Bearbeitung gelang es einige Tropfen vom Sdp. 40—42 zu fassen, die aber bei der nitrometrischen Analyse nur 14,48 statt 15,73% Stickstoff ergaben.

Die Bildung eines Nitrits bei der Nitrat-Mischelektrolyse ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die an der Anode freiwerdende Salpetersäure infolge der Reduktionswirkung des ebenfalls dort auftretenden leicht oxydierbaren Isopropylalkohols zu salpetriger Säure reduziert wird, die sich bekanntlich rasch verestert.

In dieser Fraktion 1) hätte auch das durch *Kolbe*'sche Synthese zu erwartende Di-isopropyl stecken müssen, dessen Sdp.$_{760\,mm}$ 58,08° *S. Young* und *E. C. Fortey*[6]) an einem durch Elektrolyse von Kalium-isobutyrat gewonnenen Präparat festgestellt haben; allein nach der Behandlung der Fraktion 1) mit Natrium blieb kein destillierbarer Kohlenwasserstoff zurück. Die Ausbeute an Di-isopropyl bei der Elektrolyse von Isobutyrat ist an sich gering; bei der Mischelektrolyse scheint es überhaupt nicht aufzutreten.

Fraktion 2) enthält noch etwas Isopropyl-nitrit. Sie wurde mit Natronlauge durch dreitägiges Erhitzen auf dem Wasserbad verseift und lieferte dann Isopropyl-alkohol (nachgewiesen wie oben durch das bei 110° schmelzende p-Nitro-benzoat) und Isobuttersäure, Sdp.$_{740\,mm}$ 152°[7]). Sie hatte also Isopropyl-isobutyrat enthalten, Sdp.$_{760\,mm}$ 120,75°[8]). Doch fand sich daneben viel Isopropyl-nitrat, Sdp. 101—102°, $D^{19°}$ 1,036[9]).

Verseift man nämlich vorsichtig mit einer methylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd, so wird hauptsächlich das Isopropyl-isobutyrat angegriffen; man giesst in

---

[1]) J. pr. [2] **32**, 279 (1885). [2]) Soc. **117**, 328 (1920).

[3]) Vgl. *K. Elbs, O. Brunner*, Z. El. Ch. **6**, 609 (1900).

[4]) Bl. [2] **12**, 227 (1869). [5]) B. **25**, Ref. 576 (1892).

[6]) Soc. **77**, 1126 (1900).

[7]) *J. W. Brühl*, A. **200**, 180 (1880), Sdp.$_{750,3\,mm}$ 153,5—153,8°; *J. Timmermans*, Bl. Soc. chim. Belg. **24**, 244 (1910), Sdp.$_{760\,mm}$ 154,35°.

[8]) *S. Young, E. C. Fortey*, Soc. **81**, 784 (1902).

[9]) *Silva*, A. **154**, 256 (1870).

viel Wasser und destilliert mit Wasserdampf, wodurch ein farbloses Öl vom Sdp.$_{740\,mm}$ 101—102°, D$^{18°}$ 1,037 erhalten wird.

3,548; 2,089 mg Subst. gaben 0,3774; 0,2403 cm³ N_2 (20,5°, 743 mm; 21,5°, 742 mm)

$C_3H_7O_3N$ Ber. N 13,33 Gef. N 12,12; 13,04%

Fraktion 2) besteht somit, neben ganz wenig Isopropyl-nitrit, aus etwa gleich viel Isopropyl-isobutyrat und Isopropyl-nitrat.

Fraktion 3). Entsprechend dem höheren Siedepunkt der Fraktion hat sich hier das Isopropyl-isobutyrat angereichert, während das Isopropyl-nitrat stark zurücktritt (nur etwa 1% Stickstoffgehalt).

Nach Reduktion mit Zink und Salzsäure wurde durch Destillation mit Wasserdampf fast reines Isopropyl-isobutyrat gewonnen, das nach dem Trocknen mit Calciumchlorid den Sdp.$_{750\,mm}$ 120—121° (s. o.) und D$^{20°}$ 0,8460[1]) aufwies.

3,875; 5,080 mg Subst. gaben 9,310; 12,175 mg CO_2 und 3,925; 5,160 mg H_2O

$C_7H_{14}O_2$	Ber.	C 64,56	H 10,84%
	Gef.	„ 65,53; 65,36	„ 11,33; 11,36%

Der Analyse nach ist dem Isopropyl-isobutyrat etwas Hexyl-isobutyrat aus einer folgenden Fraktion beigemengt.

Fraktion 4) war klein; sie war schwerer als Wasser, lieferte aber nach Verseifung mit methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung ein auf Wasser schwimmendes Öl vom Sdp.$_{740\,mm}$ 150—160°, offenbar ein Gemisch von Hexanolen, dessen Aufarbeitung wir im folgenden Abschnitt auf Grund einer anderen Trennungsmethode beschreiben werden.

Fraktion 5) enthielt nach nitrometrischer Analyse fast 10% Stickstoff und war schwerer als Wasser; sie bestand aus Propan-diol-(1,2)-dinitrat.

Die Reduktion von 15 g des Öls mit 30 g Eisen und 15 g Eisessig ergab nach Alkalischmachen mit Bariumhydroxyd und nach Entfernung von dessen Überschuss mit Kohlendioxyd eine dickflüssige, süsschmeckende Flüssigkeit, Sdp.$_{11\,mm}$ 85°, Propan-diol-(1,2).

3,760; 4,600 mg Subst. gaben 6,530; 7,970 mg CO_2 und 3,730; 4,510 mg H_2O

$C_3H_8O_2$	Ber.	C 47,33	H 10,60%
	Gef.	„ 47,36; 47,25	„ 11,10; 10,97%

Es ist somit dasselbe Propan-diol (in Form des Nitrats und des Isobutyrats) entstanden wie bei der Mischelektrolyse von Nitrat mit n-Butyrat, vgl. *Fr. Fichter* und *F. Metz*[2]).

Der Di-carbanilsäure-ester krystallisierte aus Methylakohol + Wasser und schmolz bei 150° [3]).

4,605; 4,485 mg Subst. gaben 11,015; 10,710 mg CO_2 und 2,315; 2,300 mg H_2O

4,840; 5,395 mg Subst. gaben 0,4018; 0,4385 cm³ N_2 (19°, 712 mm; 15°, 718 mm)

$C_{17}H_{18}O_4N_2$	Ber.	C 64,94	H 5,77	N 8,92%
	Gef.	„ 65,24; 65,13	„ 5,62; 5,74	„ 9,09; 9,10%

Über die höher siedenden Fraktionen (6) und (7) wird im Abschnitt 5 B berichtet.

---

[1]) *S. Young, E. C. Fortey*, Soc. **81**, 784 (1902), D$^{4°}$ 0,86872.

[2]) Helv. **19**, 602 (1936).

[3]) *G. S. Walpole*, C. **1911**, I. 1309, Smp. 152,5°.

5. Aufarbeitung der Stoffe aus der Nitrat-Isobutyrat-Elektrolyse durch reduzierende Verseifung.

Da es sich herausstellte, dass eine Trennung namentlich der höher siedenden Ester der Salpetersäure auf dem Wege der fraktionierten Destillation nur unvollkommen gelingt, so wurde das Rohöl aus der zweiten Elektrolysenreihe in anderer Art aufgearbeitet.

Zur Abscheidung des Rohöls wurde der Elektrolyt mit Wasserdampf destilliert; im Kolben blieben 60 g eines noch wasserreichen, mit Wasserdampf schwer flüchtigen Öles zurück, Abschnitt 5 B. Aus dem Destillat schieden sich 265 g Öl ohne weiteres und ein Rest von 45 g nach dem Sättigen mit Kaliumcarbonat ab: Abschnitt 5 A.

Auch diese Öle sind wasserhaltig; das Gewicht der reinen aus ihnen isolierbaren Stoffe ist klein im Vergleich zum Rohgewicht[1]).

A. Flüchtige Öle.

Das flüchtige Öl wurde acht Stunden lang unter Rühren mit methylalkoholisch-wässriger Kalilauge bei höchstens 40° verseift, hierauf mit absolutem Äther extrahiert und nach Verjagen des Äthers an einer *Widmer*-Kolonne bis etwa 95° abdestilliert[2]). Was nicht überging, wurde mit Eisen und Essigsäure reduziert, unter Einleitung der Reaktion durch Zusatz von etwas Eisen(II)hydroxyd. Nach Beendigung der Reduktion (Prüfung mit Diphenylamin-Schwefelsäure) versetzten wir die Lösung mit Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion und destillierten mit Wasserdampf. Das Destillat enthielt Hexanole, die mit absolutem Äther ausgezogen wurden. Bei der Destillation des von Äther befreiten Extrakts liessen sich folgende Fraktionen unterscheiden:

1) Vorlauf Sdp. 34—120°; 2) Sdp. 130—146°, 6 g; 3) Sdp. 146—165, 1,5 g; 4) Rückstand (gering).

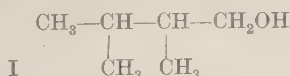
Die Fraktionen 2) und 3) wurden durch Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid, zuerst in Benzollösung, und hierauf ohne Verdünnungsmittel, in primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole geschieden.

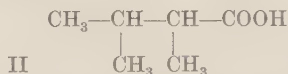
Der primäre Alkohol siedete von 138—147° und war der Analyse nach ein Hexanol:

4,225; 3,980 mg Subst. gaben 10,810; 10,160 mg CO_2 und 5,110; 4,860 mg H_2O

$C_6H_{14}O$	Ber. C	70,51	H 13,82%
	Gef. „	69,78; 69,62	„ 13,53; 13,66%

Dieses Hexanol ist identisch mit dem von *Fr. Fichter* und *F. Metz* aus der n-Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse erhaltenen 2,3-Dimethyl-butanol-(1) I:





Nach scharfem Trocknen verengerte sich das Siedeintervall auf 140—145°. Allerdings steckten in dem Präparat noch störende (vermutlich isomere) Verunreinigungen, denn es gelang uns nicht, den (bei 30° schmelzenden) Carbanilsäure-ester krystallisiert

[1]) Die Ausbeute an Nitraten und Isobutyraten der kohlenstoffreicheren Alkohole und Glykole ist gering im Vergleich mit den aus der n-Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse erzielten Ausbeuten an Hexanolen und Hexandiolen.

[2]) So wurden Isopropylalkohol und Aceton entfernt.

zu erhalten; auch zeigte das Amid aus der durch Oxydation gewonnenen Säure einen unscharfen Schmelzpunkt (105—115°) und gab mit dem zum Vergleich dargestellten bei 130,9° schmelzenden Amid der Methyl-isopropyl-essigsäure II eine Schmelzpunktserniedrigung; es gab aber ebenso Erniedrigungen mit sämtlichen andern zum Vergleich dargestellten Amiden der 8 isomeren Hexansäuren.

Endlich glückte es, die Konstitution des Hexanols sicher festzulegen mit Hilfe des 3,5-Dinitro-benzoats[1]), das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schwach gelbe Blätter vom Smp. 49° bildete:

2,034; 2,218 mg Subst. gaben 0,181; 0,195 cm³ N_2 (20°, 734 mm; 20°, 734 mm)

$C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 10,01; 9,89%

Dieses 3,5-Dinitro-benzoat gab mit α-Naphtylamin ein Additionsprodukt[2]), das aus Petroläther in rotgelben Nadeln vom Smp. 98° herauskam.

Zum Vergleich wurde nun 2,3-Dimethyl-butanol-(1) auf folgendem Wege synthetisch dargestellt: Isopropyl-malonester wurde mit Methyl-jodid in Methyl-isopropyl-malonester verwandelt, der nach der Verseifung zur Methyl-isopropyl-malonsäure durch Erhitzen decarboxyliert wurde zur Methyl-isopropyl-essigsäure II. Diese wurde in Form ihres Äthylesters mit Natrium in Alkohol reduziert zum 2,3-Dimethyl-butanol-(1) I, Sdp. 145° [3]). Das daraus dargestellte 3,5-Dinitro-benzoat, schwachgelbe Blätter aus Petroläther, Smp. 51,5°, gab beim Mischen mit dem 3,5-Dinitro-benzoat aus dem aus der Elektrolyse stammenden Alkohol keine Depression:

4,285; 5,100 mg Subst. gaben 0,3822; 0,4459 cm³ N_2 (24°, 714 mm; 23°, 716 mm)

$C_{13}H_{16}O_6N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,63; 9,50%

Das α-Naphtylaminderivat bildete rotgelbe Nadeln vom Smp. 99° aus Petroläther und gab mit dem entsprechenden Präparat aus dem aus der Elektrolyse stammenden Alkohol keine Schmelzpunktserniedrigung:

5,210; 5,390 mg Subst. gaben 0,4606; 0,4704 cm³ N_2 (24°, 716 mm; 24°, 716 mm)

$C_{23}H_{25}O_6N_3$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,57; 9,45%

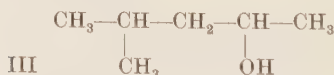
Der sekundäre Alkohol siedete von 135—137° (3,5-Dinitrobenzoat Smp. 65°, aus Petroläther) und gab, nach der Oxydation mit Chromtrioxyd und Eisessig zum entsprechenden Keton, ein Hexanon-Semicarbazon vom Smp. 130°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Äther + Petroläther.

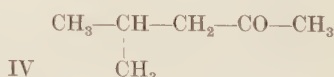
5,087 mg Subst. gaben 9,920 mg CO_2 und 4,410 mg H_2O (0,028 mg Rückstand)

3,300; 2,885 mg Subst. gaben 0,8134; 0,7129 cm³ N_2 (27°, 722 mm; 25°, 722 mm)

$C_7H_{15}ON_3$ Ber. C 53,46 H 9,62 N 26,75%
Gef. „ 53,18 „ 9,74 „ 26,65; 25,52%

Diesen Beobachtungen nach ist der sekundäre Alkohol 2-Methyl-pentanol-(4) III und das daraus erhaltene Keton 2-Methyl-pentanon-(4) IV





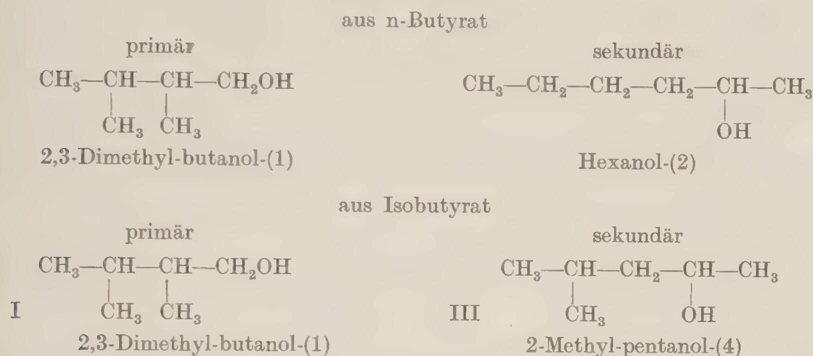
Für 2-Methyl-pentanol-(4) gibt *W. Kerp*[4]) den Sdp. 135—137° an; für das Semicarbazon des 2-Methyl-pentanon-(4) fanden *G. G. Henderson*, *J. A. R. Henderson* und *I. M. Heilbron*[5]) den Smp. 129—130°.

---

[1]) Vgl. *T. Reichstein*, Helv. **9**, 799 (1926).
[2]) *T. Reichstein*, ebendaselbst.
[3]) *A. Gorski*, Ж **45**, 168 (1913); C. **1913**, I. 2022.
[4]) A. **290**, 148 (1896). [5]) B. **47**, 887 (1914).

Der tertiäre Alkohol war nur in geringer Menge vorhanden und wurde nicht rein erhalten.

Die aus Butyrat-Nitrat-Elektrolysen und aus Isobutyrat-Nitrat-Elektrolysen erhaltenen sekundären Hexanole sind nicht identisch, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Auf diese Verschiedenheit kommen wir im Abschnitt 6 zurück.

B. Nichtflüchtige Öle.

Das dickflüssig braune Öl (Fraktionen 6 und 7) der ersten Bearbeitung S. 894, sowie die mit Wasserdampf nichtflüchtigen Öle der Bearbeitung nach 5), das offenbar aus Dinitraten von Glykolen bestand, zersetzte sich beim Versuch der Destillation selbst im Hochvakuum bei ca. 100°. Es wurde darum mit Eisen und Essigsäure reduziert, dann mit Bariumhydroxyd alkalisch gemacht, von Ammoniak befreit, vom Eisen(III)-hydroxyd abfiltriert und in einem Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen und im Vakuum destilliert:

1) Sdp. $_{12,5\ mm}$ 121—123°, ca. 7 g; 2) Sdp. $_{12,5\ mm}$ 123—130°, ca. 1 g.

Die beiden Fraktionen unterschieden sich nur wenig in der Zusammensetzung:

1) 4,485; 4,085 mg Subst. gaben 10,080; 9,210 mg CO_2 und 4,520; 4,090 mg H_2O

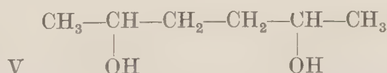
$C_6H_{14}O_2$	Ber. C 60,96	H 11,95%
	Gef. „ 61,30; 61,49	„ 11,28; 11,20%

2) 4,095; 3,890 mg Subst. gaben 9,305; 8,870 mg CO_2 und 4,245; 4,070 mg H_2O

$C_6H_{14}O_2$	Ber. C 60,96	H 11,95%
	Gef. „ 61,97; 62,19	„ 11,60; 11,71%

In beiden Fällen war der Kohlenstoffgehalt zu hoch, was auf Beimengung eines Stoffes von höherer Kohlenstoffatomzahl deutet (ein Nonan-diol würde beispielsweise 67,43% C und 12,59% H verlangen).

Der Hauptmenge nach aber bestanden beide Fraktionen aus Hexan-diolen, von denen Hexan-diol-(2,5) V sicher nachzuweisen war:



Denn Fraktion 1) bildete einen Di-carbanilsäure-ester, weisse Nadeln vom Smp. 167°, aus Methylalkohol bzw. aus Methylalkohol + Petroläther krystallisiert.

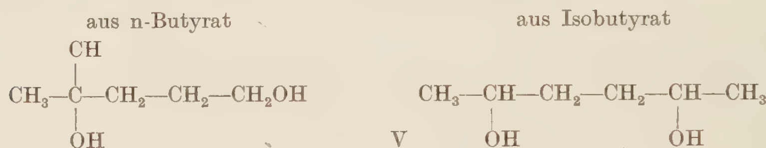
Fr. Fichter und *F. Metz*[1]) haben diesen Di-carbanilsäure-ester aus synthetischem Hexan-diol-(2,5) dargestellt und als Smp. 168° gefunden.

4,950 mg Subst. gaben 12,100 mg CO_2, 2,930 mg H_2O und 0,047 mg Rückstand
2,680; 2,792 mg Subst. gaben 0,197; 0,206 cm^3 N_2 (23,5°, 749 mm; 24°, 749 mm)

$C_{20}H_{24}O_4N_2$ Ber. C 67,38 H 6,79 N 7,86%
Gef. „ 67,31 „ 6,73 „ 8,34; 8,36%

Fraktion 2) reagierte nur langsam mit Phenyl-isocyanat; wir stellten darum aus ihr ein Bis-3,5-dinitro-benzoat dar, das, aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert, bei 164° schmolz und identisch war mit einem aus synthetischem Hexan-diol-(2,5) hergestellten Bis-3,5-dinitro-benzoat. Somit enthält auch Fraktion 2) Hexan-diol-(2,5) vermischt (mit Isomeren ? und) mit einem kohlenstoffreicheren Glykol.

Vergleicht man die Hexandiole aus n-Butyrat (2-Methyl-pentan-diol-(2,5) XII) und aus Isobutyrat (Hexan-diol-(2,5))



so stellt man wie bei den sekundären Hexanolen, Verschiedenheit fest.

6. Theoretisches.

Um zu einem Verständnis des Verlaufs der Mischelektrolysen von Isobutyraten mit Nitraten zu gelangen, sind einige Hypothesen notwendig, die teilweise schon in früheren Publikationen aufgestellt worden sind[2]).

I. Die Nitrokohlenwasserstoffe, z. B. 2-Nitro-propan, entstehen infolge einer „Aktivierung“ der Salpetersäure an der Anode, wodurch diese befähigt wird, Fettsäuren direkt zu nitrieren, worauf dann die α-Nitrosäuren in der wässrigen Lösung unter Kohlendioxyd-abspaltung zerfallen.

II. Die Nitrate der Alkohole, deren Kohlenstoffatomzahl der des Alkylradikals der Fettsäure entspricht, entstehen durch Addition der Alkene an Salpetersäure. Im vorliegenden Beispiel, bei der Isobuttersäure (wie übrigens auch bei der Buttersäure) addiert sich das Propen im wesentlichen zu Isopropyl-nitrat



$$CH_3—CH{=}CH_2 + HNO_3 = CH_3—CH(NO_3)—CH_3$$

Diese Reaktion ist durchaus parallel der längst bekannten, und bei der Mischelektrolyse stets auch nebenher verlaufenden Bildung der Ester der Fettsäuren, durch Addition von Propen an Isobuttersäure

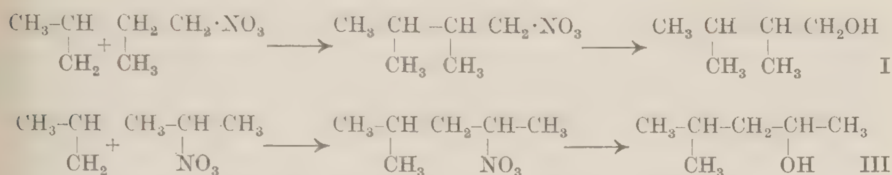


$$CH_3—CH{=}CH_2 + (CH_3)_2CH\cdot COOH = \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH—O\cdot OC—CH\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}$$

[1]) Helv. **19**, 604 (1936).
[2]) Vgl. *Fr. Fichter* und *O. Leupin*, Helv. **21**, 616 (1938).

III. Die Nitrate der Alkohole, deren Kohlenstoffatomzahl gegenüber dem Alkylradikal der Fettsäure verdoppelt ist, entstehen durch Addition der Alkene an Alkylnitrate, nach Vorstellungen die zuerst von *M. Berthelot* für die Polymerisation der Alkene entwickelt und von *V. N. Ipatiew* ausgebaut worden sind.

Betrachten wir von diesem Gesichtspunkt aus die Formeln der bei der Isobuttersäure nachgewiesenen Hexanole bzw. der ihnen zu Grunde liegenden Hexyl-nitrate, so ergeben sich folgende Formulierungen:



Die erste derselben beweist, dass unter den Produkten der Mischelektrolyse nicht nur Isopropyl-nitrat, sondern auch das nicht als solches nachgewiesene n-Propyl-nitrat vorkommt, dessen Bildung nach

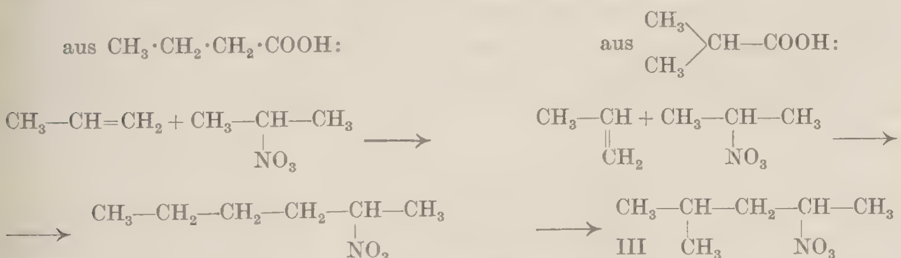


erfolgt.

Es ist längst bekannt, dass Propen Stoffe vom Typus HX, je nach der Natur der addierten Verbindung, in beiden Richtungen, mit X am α- oder am β-Kohlenstoffatom, anzulagern vermag.

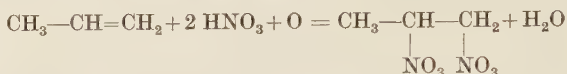
Auffallend und charakteristisch bei der Addition von Propen an Propyl-nitrat oder Isopropyl-nitrat ist die Bevorzugung des β-Kohlenstoffatoms des Nitrats als Anlagerungsort.

IV. Der Vergleich der Hexyl-nitrate bzw. der Hexanole aus der n-Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse und aus der Isobutyrat-Nitrat-Mischelektrolyse ergibt Gleichheit des primären Hexanols, aber **Verschiedenheit der sekundären Hexanole:**



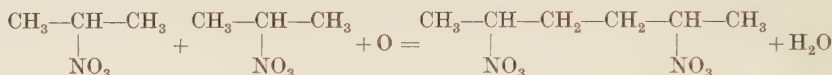
Die Anlagerung des Propens in verschiedenem Sinne trotz Gleichheit der Bausteine erscheint wie eine Art Mesomerie, wobei vielleicht vom Experimentator unabhängige Bedingungen an der Oberfläche der Anode (Temperatur, Konzentration der einzelnen Reagentien, Wasserstoffionenkonzentration) eine entscheidende Rolle spielen.

V. Die Bildung der Glykol-dinitrate aus Alkenen und elektrolysierter Salpetersäure, die analog den Versuchen von *Valter Öhman*[1]) verläuft, setzt eine gleichzeitige Oxydation voraus

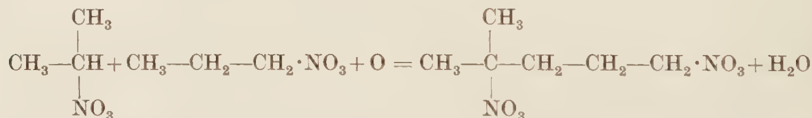


Öhman nimmt an, dass die entladenen NO_3'-Anionen die Reaktion bewirken; wir möchten glauben, dass der anodische Sauerstoff mitwirkt, dass also tatsächlich Oxydationen im Spiele sind.

VI. Wenn man die Bildung der höheren Alken-dinitrate erklären will, die sich von einem Alken ableiten, das durch Verdoppelung oder Vervielfachung des ursprünglichen Alkens entsteht, so wird man zur Vermutung gedrängt, die Synthese dieser Stoffe komme durch oxydativen Zusammenschluss von Alkylnitraten zustande, wobei wieder die β-Kohlenstoffatome als Angriffsorte bevorzugt werden. Demgemäss bildet sich das Dinitrat des Hexan-diol-(2,5) aus der Isobutyrat-Nitrat-Elektrolyse auf folgendem Wege:



Für das Dinitrat des 2-Methyl-pentan-diols-(2,5) aus n-Butyrat lautet die Formulierung:



Die Verschiedenheit der isomeren Hexen-glykol-dinitrate aus n-Butyrat und aus Isobutyrat beruht demnach im wesentlichen darauf, dass beim n-Butyrat das (allerdings auch dort nicht als solches gefasste) n-Propyl-nitrat etwas reichlicher vorhanden ist, wobei dann freilich das Zusammenknüpfen nicht an β-, sondern an α- und γ-Kohlenstoffatomen erfolgt.

Wir möchten indessen über die Synthese der Dinitrate der kohlenstoffreicheren Glykole die Akten noch nicht schliessen, sondern die Aufklärung weiteren im Gang befindlichen Versuchen überlassen.

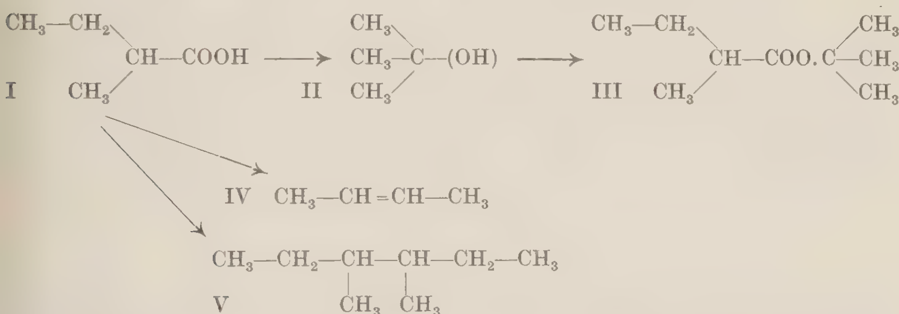
---

[1]) Z. El. Ch. **42**, 862 (1936).

Elektrolysen von Mischungen von Nitraten mit den Salzen der Methyl-äthyl-essigsäure.

1. Einleitung.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen der Mischelektrolyse von Nitraten mit Acetaten[2]), Propionaten[3]), Butyraten[4]), Isobutyraten[5]), Isovalerianaten[6]), Capronaten[7]) und Oenanthiaten[8]) wählten wir als weiteres Beispiel einer Fettsäure die Methyl-äthyl-essigsäure I, deren Elektrolyse nach *J. Petersen*[9]) Trimethylcarbinol II samt seinem Ester mit Methyl-äthyl-essigsäure III, β-Butylen – Buten-(2) IV und den synthetischen Kohlenwasserstoff 3,4-Dimethyl-hexan = Di-sek.-butyl V liefert:



Die Entstehung sowohl des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Buten-(2) als auch die des unter Umlagerung[10]) gebildeten Trimethylcarbinols lässt die Möglichkeit voraussehen, dass sich bei der Nitrat-Misch-Elektrolyse Alkylnitrate und Glykoldinitrate gewinnen lassen. Wir haben freilich schon mehrfach die Erfahrung gemacht, dass die Reaktionen der Alkene mit elektrolysierter Salpetersäure stark davon abhängig sind, aus welchem Ausgangsmaterial das Alken stammt. Der vorliegende Ausgangsstoff scheint sich wenig zu Synthesen von Nitraten zu eignen.

---

[1]) Helv. **18**, 1005 (1935).
[2]) Helv. **18**, 18 (1935).
[3]) Helv. **19**, 597 (1936).
[4]) Helv. **21**, 891 (1938).
[5]) Helv. **19**, 880 (1936).
[6]) Helv. **20**, 1587 (1937).
[7]) Helv. **21**, 616 (1938).
[8]) Z. El. Ch. **12**, 141 (1906).
[9]) Die Bildung von Trimethyl-carbinol durch Hydratation von Buten-(2) oder durch Umlagerung des zu erwartenden sek. Butylalkohols erinnert an die bei der Elektrolyse der Isovaleriansäure beobachteten Umlagerungen, *J. Petersen*, Z. physikal. Ch. **33**, 255 (1900).

2. Ausgangsmaterial.

Wir gingen für die Gewinnung von Methyl-äthyl-essigsäure aus vom Methyl-äthyl-malonester. Äthyl-malonsäure-diäthylester (*Kahlbaum*) wurden mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung in die Natriumverbindung verwandelt und dann mit Methyljodid bis zur neutralen Reaktion gekocht. Der erhaltene Methyl-äthyl-malonester siedete unter 12 mm bei 96—97° und gab mit diazotierter Sulfanilsäure keine Färbung mehr, schien somit rein zu sein. Die aus ihm durch Verseifung nach *R. Fritzweiler*[1]) dargestellte Methyl-äthyl-malonsäure wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck decarboxyliert und lieferte so *d,l*-Methyl-äthyl-essigsäure. Nach *A. Pagenstecher*[2]) liegt der Sdp. dieser Säure bei 177°. Da unser Präparat den Sdp.$_{740 \text{ mm}}$ 172° aufwies, so vermuteten wir, dass es infolge unvollkommener oder unrichtig verlaufener Malonestersynthese durch niedrigere Homologe verunreinigt sei. Das Kupfersalz der Methyl-äthyl-essigsäure ist schwer löslich, besonders in der Hitze; darum kochten wir den ganzen Säurevorrat mit einer wässrigen Aufschlemmung von Kupfer(II)-hydroxyd und verwendeten nur die in der Hitze ausfallenden Anteile des gewonnenen Kupfersalzes für die Gewinnung der freien Methyl-äthyl-essigsäure. Diese zeigten nun den Sdp.$_{740 \text{ mm}}$ 177°, in Übereinstimmung mit *Pagenstecher*.

Silbersalz: 4,095; 3,700 mg Subst. gaben 4,365; 3.935 mg CO_2 und 1,605; 1,470 mg H_2O
9,400; 5,715 mg Subst. gaben 4,940; 3,015 mg Ag

$C_5H_9O_2Ag$	Ber.	C 28,72	H 4,34	Ag 51,63%
	Gef.	„ 29,07; 29,05	„ 4,38; 4,44	„ 52,55; 52,76%

Um völlig einwandfreie Methyl-äthyl-essigsäure zu erhalten, wurde käuflicher Methyl-äthyl-malonester zunächst durch Lösen in Petroläther und Schütteln mit *Claisen*'scher Kalilauge[3]) von Mono-alkylmalonestern befreit und der nun bei 95—98° (12 mm) siedende gereinigte Ester mit Harnstoff und Natriumäthylat[4]) zu Methyl-äthyl-barbitursäure kondensiert; Smp. 213° nach dem Umkrystallisieren.

4,505; 4,210 mg Subst. gaben 8,095; 7,590 mg CO_2 und 2,425; 2,280 mg H_2O

$C_7H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 49,39	H 5,92%
	Gef.	„ 49,01; 49,17	„ 6,02; 6,06%

Durch Verseifen entstand daraus reine Methyl-äthyl-malonsäure vom Smp. 121,5° (statt 122° [5])), die durch Abspalten von Kohlendioxyd reine Methyl-äthyl-essigsäure vom Sdp.$_{740 \text{ mm}}$ 175° lieferte.

5,300; 5,380 mg Subst. gaben 11,355; 11,500 mg CO_2 und 4,685; 4,830 mg H_2O

$C_5H_{10}O_2$	Ber.	C 58,78	H 9,87%
	Gef.	„ 58,43; 58,30	„ 9,89; 10,04%

3. Elektrolysen.

Der Anolyt war 4-n. am Natriumsalz der Methyl-äthyl-essigsäure und 2-n. an Natriumnitrat; 150 cm³ davon kamen in eine mit gläserner Kühlschlange versehene Tonzelle. Die Anode war ein Platinblech von 35 auf 45 mm (Gesamtoberfläche 31.5 cm²), die Stromstärke betrug 6 Amp., die Stromdichte somit 0.19 Amp. Die Strommenge war 31.5 Amp.-Stunden oder 52.5 Amp.-Stunden auf 1 Mol Methyl-äthyl-essigsäure. Der Anolyt wurde durch einen Rührer mit 850 Umdrehungen in der Minute lebhaft durchgemischt. Zur Trennung vom Katholyten, der aus 2-n. Natriumcarbonatlösung bestand, verwendeten wir nur eine Tonzelle, die von einer Bleirohrkühlschlange (als Kathode) umgeben war.

[1]) A. **298**, 166 (1897) [2]) A. **195**, 118 (1878) [3]) A. **442**, 224 (1935).
[4]) *E. Fischer, Dilthey*, A. **335**, 343 (1904).
[5]) *E. E. Blaise, L. Marcilly*, Bl. [3] **31**, 317 (1906).

4. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Aus dem entweichenden Anodengase wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einer geeignet gebauten Vorlage in einer Lösung von Brom in Kaliumbromid absorbiert. Die Ausbeute an Dibrombutanen betrug 69 g auf 100 g verbrauchte Methyl-äthyl-essigsäure, wonach also 32,6% oder rund 1/3 der Säure ungesättigte Kohlenwasserstoffe geliefert haben, die sich nicht mit Salpetersäure oder mit Methyl-äthyl-essigsäure zu Estern verbanden.

Nun sind, abgesehen von der Feststellung *J. Petersen*'s über die Bildung von Buten-(2) bei der Elektrolyse der Methyl-äthyl-essigsäure, drei ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel C_4H_8 denkbar, Buten-(1) VI, Buten-(2) IV und Methyl-propen VII

VI $CH_3—CH_2—CH=CH_2$ Sdp. -5^0

IV $CH_3—CH=CH—CH_3$ a) Sdp. $+1^0$ bis $1{,}5^0$ b) Sdp. 2^0 bis $2{,}7^0$

VII $CH_3—C(CH_3)=CH_2$

von denen IV in zwei stereoisomeren Formen[1]) auftreten kann. Aus diesen vier Kohlenwasserstoffen entstehen mit Brom folgende Produkte:

VIII $CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br$ Sdp. 165,6—166⁰ 1,2-Dibrom-butan

IX $CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$ a) Sdp. 158⁰ b) Sdp. 161⁰ 2,3-Dibrom-butane

X $CH_3—CBr(CH_3)—CH_2Br$ Sdp. 148—149⁰

daneben[2]) bilden sich

XI $CH_3—CBr(CH_2Br)—CH_2Br$ Sdp.$_{235\,mm}$ 173—183⁰ und XII $CH_3—CBr(CH_3)—CH_3$ Sdp. 72⁰

Angesichts dieser Mannigfaltigkeit unterwarfen wir 110 g vorgereinigtes Brom-Additionsprodukt der Destillation und nach Entfernung des auftretenden Bromwasserstoffs einer zweiten, wobei zwei Fraktionen zu unterscheiden waren.

α) Sdp. 154—160⁰, 53 g β) Sdp. 160—167⁰, 17 g

Das Dibromid α) gab nach der Umsetzung mit Silberacetat und nach Verseifung des erhaltenen Glykol-diacetats ein Butan-diol vom Sdp.$_{11\,mm}$ 90—94⁰, das mit Phenyl-isocyanat einen Di-carbanilsäure-ester vom Smp. 173⁰ (nach wiederholtem Umkrystallisieren) lieferte, die Mesoform des Di-carbanilsäure-esters von Butan-diol-(2,3).

3,333; 2,952 mg Subst. gaben 0,256; 0,228 cm^3 N_2 (22⁰, 742 mm; 23⁰, 741 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,54 Gef. N 8,68; 8,68%

G. Ciamician und *P. Silber*[3]) fanden für diese Mesoform den Smp. 175⁰. Die Bildung des Butan-diols-(2,3) XIII ist zurückzu-

---

[1]) *J. Wislicenus, H. P. Talbot, M. Henze*, C. **1897**, II, 261; A. **313**, 228, 242 (1900); *P. Pfeiffer*, Z. physikal. Ch. **48**, 60 (1904).

[2]) *Z. Pogorshelski*, C. **1905**, I, 797/798.

[3]) B. **44**, 1285 (1911).

führen auf die Gegenwart des schon von *Petersen* erkannten Buten-(2) IV.

Das Dibromid β) lieferte bei analoger Aufarbeitung ein Glykol vom Sdp.$_{13\,mm}$ 96—97°, dessen Di-carbanilsäure-ester zwei verschiedene Krystallfraktionen aus Alkohol von den respektiven Smp. 116° (leichter löslicher Anteil) und 173° (schwerer löslicher Anteil) ergab.


XIII CH_3—CH(OH)—CH(OH)—CH_3


XIV CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_2(OH)

Der bei 116° schmelzende Di-carbanilsäure-ester entspricht dem Butan-diol-(1,2) XIV und beweist, dass im Gemisch der ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus der Methyl-äthyl-essigsäure-Elektrolyse auch das von *Petersen* nicht aufgefundene Buten-(1) VI enthalten ist.

2,353; 3,174 mg Subst. gaben 0,181; 0,251 cm³ N_2 (19,5°, 738 mm; 20°, 735 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,54 Gef. N 8,70; 8,91%

In der Literatur findet sich eine Angabe von *P. A. Levene* und *P. G. Stevens*[1]), wonach eine optisch-aktive Form des Butan-diol-(1,2) einen Di-carbanilsäure-ester vom Smp. 124°—125° liefert. Zur Aufklärung der Unstimmigkeit stellten wir Butan-diol-(1,2) nach *B. Helferich* und *A. Speidel*[2]) synthetisch dar und erhielten daraus einen Di-carbanilsäure-ester vom Smp. 118°, der mit dem aus der Elektrolyse erhaltenen keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Das (racemische oder Meso?) Butan-diol-(1.2) bildet demnach einen niedriger schmelzenden Di-carbanilsäure-ester.

Der höher schmelzende, schwerer lösliche Di-carbanilsäure-ester entspricht wieder der oben erwähnten Mesoform des Butan-diols (2,3).

2,957; 2,658 mg Subst. gaben 0,230; 0,209 cm³ N_2 (23°, 745 mm; 22°, 743 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,54 Gef. N 8,79; 8,89%

5. Flüssige Stoffe aus der Mischelektrolyse.

Der Elektrolyt wurde mit Wasserdampf destilliert; aus dem Destillat schieden sich Ölschichten ab, die am Anfang der Destillation leichter waren als Wasser, am Ende aber untersanken. Die Abscheidung des Öls wurde durch Auflösen von viel Kaliumcarbonat vervollständigt. Das gesamte so erhaltene Öl, Ester der Salpetersäure, der Methyl-äthyl-essigsäure sowie unveresterte Alkohole, wurde in Portionen mit Eisen und Essigsäure unter lebhaftem Rühren reduziert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Übergegangene wurde mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler verseift, um die Ester völlig zu spalten und dann mit konz. Kalilauge die Alkoholschicht abgetrennt.

Der nach dem Destillieren mit Wasserdampf zurückgebliebenen Lösung wurde durch lange fortgesetztes Ausziehen mit Äther die Glykole (siehe Abschnitt 6) entzogen.

Die mit Kaliumcarbonat getrocknete Alkoholschicht gab an einer *Widmer*-Kolonne folgende Fraktionen:

1) Sdp. 75—85°, 6 g; 2) Sdp. 95—100°, 11 g; 3) Sdp. 160—180°, ca. 1 g

[1]) C. 1930, II, 1537. [2]) B. 54, 2635 (1921).

Fraktion 1) gab mit Semicarbazid-hydrochlorid ein Semicarbazon vom Smp. 144°, der sich nach wiederholtem Umkrystallisieren auf 146°[1]) erhob. Es handelt sich um das Semicarbazon von Butanon-(2) XVI.

2,980 mg Subst. gaben 0,8820 cm³ N_2 (28°, 722 mm)
$C_5H_{11}ON_3$ Ber. N 32,55 Gef. N 31,88%

Ein aus käuflichem Butanon-(2) hergestelltes Präparat schmolz bei derselben Temperatur und zeigte beim Mischschmelzpunkt keine Erniedrigung.

Das Butanon-(2) ist aus sekundärem Butanol-(2)[2]) XV während der Elektrolyse


XV CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3 XVI CH_3—CH_2—CO—CH_3

durch Oxydation entstanden. Butanon-(2) siedet nach *Timmermans*[3]) bei 79,6°.

Fraktion 2) bestand aus Butanol-(2) und gab bei der Oxydation mit Chromtrioxyd ebenfalls Butanon-(2). Das Butanol-(2), Sdp.$_{756\ mm}$ 99,7—99,9°[4]) wurde in das 3,5-Dinitro-benzoat verwandelt, dessen α-Naphtylamin-Additionsprodukt, rote Nadeln aus Petroläther, bei 107° schmolz, wie ein aus käuflichem Butanol-(2) dargestelltes Präparat.

4,790; 5,585 mg Subst. gaben 0,4528; 0,5243 cm³ N_2 (26°, 714 mm; 26°, 716 mm)
$C_{21}H_{21}O_6N_3$ Ber. N 10,22 Gef. N 10,14; 10,10%

Fraktion 3) wurde, um sicher keine schwer spaltbaren Ester mehr darin zu haben, nochmals verseift und siedete dann 160—168°. Es handelt sich um einen homologen Alkohol. Nach unseren bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet wäre ein Octanol zu erwarten, doch stimmte die Analyse besser auf ein Decanol.

4,260; 4,190 mg Subst. gaben 11,805; 11,605 mg CO_2 und 5,080; 5,025 mg H_2O

$C_8H_{18}O$	Ber.	C 73,77	H 13,94%
	Gef.	„ 75,58; 75,54	„ 13,34; 13,42%
$C_{10}H_{22}O$	Ber.	„ 75,87	„ 14,02%

Der (nach der Reaktion mit Quecksilber(II)sulfatlösung tertiäre) Alkohol gab ein 3,5-Dinitrobenzoat, das zwar selbst nicht krystallisierte, das aber mit α-Naphtylamin eine feste Additionsverbindung vom Smp. 31° lieferte, die rote Nadeln (aus Petroläther) bildete.

4,370; 4,500 mg Subst. gaben 10,395; 10,685 mg CO_2 und 2,285; 2,345 mg H_2O

$C_{25}H_{29}O_6N_3$	Ber.	C 64,21	H 6,25%
	Gef.	„ 64,87; 64,76	„ 5,85; 5,83%
$C_{27}H_{33}O_6N_3$	Ber.	„ 65,42	„ 6,71%

Auch hier stimmt die Analyse nur unvollkommen, so dass die endgültige Aufklärung der Zusammensetzung dieses höher siedenden Alkohols (oder Alkoholgemisches?) einstweilen noch aussteht.

---

1) *R. Robinson*, Soc. **109**, 1044 (1916), 148°.
2) Von *J. Petersen* nicht beobachtet; er fand dafür Trimethyl-carbinol.
3) C. **1910**, II, 442.
4) *Norris, Green*, Am. Soc. **26**, 305 (1901).

6. Glykole aus der Mischelektrolyse.

Eine charakteristische Besonderheit der Nitrat-Misch-Elektrolyse ist die Bildung der Glykol-dinitrate einfacher und synthetischer Natur. Darum haben wir die Glykole aus den reduzierten und verseiften Ölen genau untersucht und dabei folgende Fraktionen erhalten:

1) Sdp.$_{12\,mm}$ 84—86^0, 8 g; 2) Sdp.$_{12\,mm}$ 94—100^0, 3 g; 3) Sdp.$_{12\,mm}$ 100—130^0, 2,5 g

Fraktion 1) reagierte unverzüglich mit Phenyl-isocyanat unter Bildung krystallisierter Carbanilsäure-ester, die nach Abtrennung des in Chloroform unlöslichen Diphenyl-harnstoffs sich durch Umkrystallisieren in zwei Anteile vom Smp. 201^0 und vom Smp. 174^0 trennten. Der höher schmelzende Anteil ist ein racemisches Gemisch der Di-carbanilsäure-ester des Butan-diols-(2,3)[1]:

3,935; 3,407 mg Subst. gaben 9,450; 8,170 mg CO_2 und 2,315; 1,995 mg H_2O

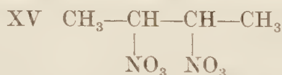
$C_{18}H_{20}O_4N_2$	Ber.	C 65,82	H 6,14%
	Gef.	„ 65,55; 65,40	„ 6,58; 6,55%

Der niedriger schmelzende Di-carbanilsäure-ester ist das inaktive Isomere des obigen.

3,757; 3,621 mg Subst. gaben 8,910; 8,590 mg CO_2 und 2,100; 2,045 mg H_2O
3,125; 3,800 mg Subst. gaben 0,2523; 0,3063 cm^3 N_2 (28^0, 724 mm; 28^0, 724 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$	Ber.	C 65,82	H 6,14	N 8,54%
	Gef.	„ 64,68; 64,70	„ 6,25; 6,31	„ 8,72; 8,70%

Aus diesen Beobachtungen ist der Schluss zu ziehen, dass bei der Mischelektrolyse das Dinitrat des Butan-diol-(2,3) XV



entstanden ist, als Produkt der Einwirkung aktivierter Salpetersäure auf Buten-(2) IV, das *J. Petersen* bei der Elektrolyse von Methyl-äthylessigsäure beobachtet hat und dessen Bildung im Abschnitt 4 durch das entsprechende Dibromid belegt worden ist.

Fraktion 2) wurde analysiert

4,625; 4,190 mg Subst. gaben 9,415; 8,550 CO_2 und 4,520; 4,110 mg H_2O

$C_4H_{10}O_2$	Ber.	C 53,29	H 11,19%
	Gef.	„ 55,54; 55,65	„ 10,93; 10,97%

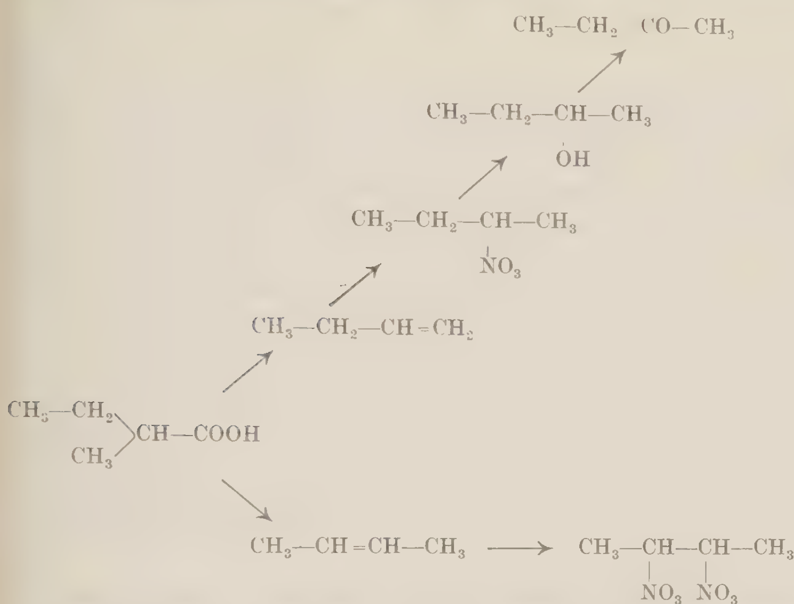
Sie reagierte mit Phenyl-isocyanat unter Erwärmung und gab nach langem Stehen einige Krystalle, die sich als das oben beschriebene racemische Gemisch vom Smp. 201^0 der Di-carbanilsäure-ester des Butan-diol-(2,3) erwiesen. Fraktion 2 scheint somit ein mit höheren Homologen (wie aus dem gefundenen Kohlenstoffgehalt hervorgeht) verunreinigtes Butan-diol-(2,3) zu sein.

Fraktion 3) reagierte zwar mit Phenyl-isocyanat unter Erwärmung, schied aber auch nach langem Stehen keine Krystalle ab und konnte somit nicht identifiziert werden.

[1]) *G. Ciamician* und *P. Silber*, B. **44**, 1284 (1911); vgl. *F. Fichter* und *Fritz Metz*, Helv. **19**, 885 (1936).

7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Stoffe aus der Mischelektrolyse von Nitraten mit den Salzen der Methyl-äthyl-essigsäure führt zu folgendem einfachen Bild[1]):



Wir fanden ausserdem einen höheren Alkohol $C_8H_{18}O$ oder $C_{10}H_{22}O$ und Andeutungen für das Auftreten eines höheren Glykols. Die Mannigfaltigkeit der Produkte ist lange nicht so gross wie etwa bei der Isobuttersäure, und auch die Ausbeute an Nitraten ist bescheiden. So erhielten wir aus 100 g Methyl-äthyl-essigsäure nur 37 g an Ölen (vgl. Abschnitt 5), in denen auf Grund von Destillationsversuchen ca. 23 % Butanol-2-nitrat, ca. 26 % Butanol-2-methyl-äthyl-acetat, ca. 11 % Butan-diol-dinitrat und ca. 37 % höher siedende, wegen Explosionsgefahr nicht destillierbare Nitrate stecken. Die letzteren entsprechen den nicht rein isolierten höheren Alkoholen und Glykolen.

[1]) Neben den Nitraten sind auch Ester der Methyl-äthyl-essigsäure vorhanden.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Jacques Sutter, kaufmännischer Beamter, und seiner Gattin Emma geb. Frey, wurde ich, *Paul Sutter*, von Hölstein (Baselland), am 21. August 1912 in Binningen geboren. Ich absolvierte die hiesige Primarschule und Sekundarschule. Im April 1927 bestand ich die Aufnahmeprüfung zur Oberen Realschule in Basel und erwarb dort im April 1931 das Maturitätszeugnis. Darauf begann ich meine Chemiestudien an der Anstalt für anorganische Chemie an der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* und bestand im März 1933 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Sommersemester 1933 bis Ende Februar 1935 arbeitete ich in der Anstalt für organische Chemie unter Herrn Professor Dr. *H. Rupe* und legte im Februar 1935 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. *Fr. Fichter* die vorliegende Arbeit, die im Januar 1938 in seinem Privatlaboratorium ihren Abschluss fand.

Im Sommersemester 1931 war ich Assistent bei Herrn Professor Dr. *H. Rupe* in der Vorlesung über die Methoden der organischen Synthese. Seit dem ersten Juli 1937 bin ich Unterrichtsassistent an der Anstalt für anorganische Chemie, nachdem ich schon seit Weihnachten 1936/37 dort als Hilfsassistent tätig war.

Meine Teilexamina in physikalischer Chemie (April 1936), in Experimentalphysik (Juli 1936) und in Botanik (Oktober 1936) bestand ich bei den Herren Professoren *A. L. Bernoulli*, *A. Hagenbach* und *G. Senn*.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: *A. L. Bernoulli*, *P. Buchner*, *F. Bürki*, *H. Erlenmeyer*, *Fr. Fichter*, *H. O. L. Fischer*, *H. Geiger*, *A. Hagenbach*, *P. Ruggli*, *H. Rupe*, *G. Senn* und *M. Wehrli*.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *Fr. Fichter*, für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge, sowie für sein mir bewiesenes Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aussprechen.